

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-92436

(43)公開日 平成10年(1998) 4月10日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/62  
4/02  
4/58  
10/40

H 0 1 M 4/62 Z  
4/02 D  
4/58  
10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-265408

(22)出願日 平成8年(1996) 9月13日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社  
大阪府守口市京阪本通 2丁目 5番 5号

(72)発明者 小路 良浩

大阪府守口市京阪本通 2丁目 5番 5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 樟本 靖幸

大阪府守口市京阪本通 2丁目 5番 5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 山崎 幹也

大阪府守口市京阪本通 2丁目 5番 5号 三  
洋電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

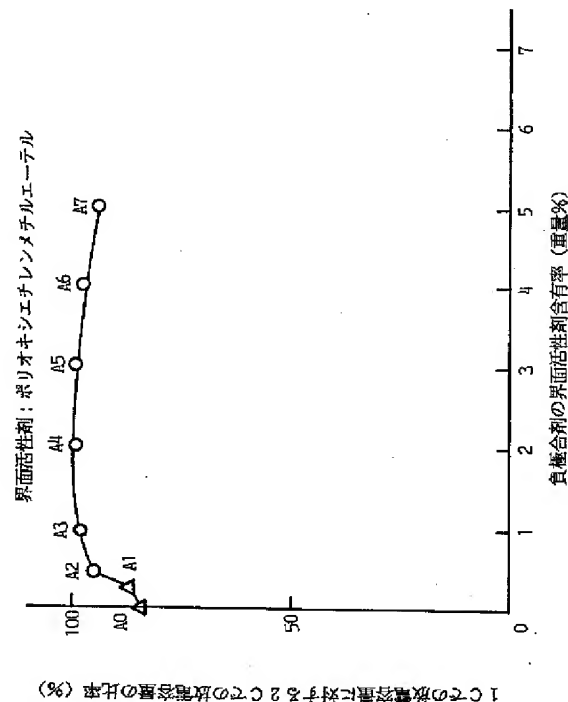
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【構成】本発明電池は、非イオン界面活性剤を含有する炭素層を集電体の表面に形成して成る負極を備える。

【効果】本発明電池は、電解液に対する負極の濡れ性が良いので、高率放電特性に優れる。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】負極活物質イオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な炭素層を集電体の表面に形成して成る負極を備える非水電解液二次電池において、前記炭素層が非イオン界面活性剤を含有していることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】前記非イオン界面活性剤が、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル又はポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールである請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】前記炭素層が非イオン界面活性剤を0.5～5重量%含有している請求項1又は2記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】負極活物質イオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な炭素粉末を結着して成る炭素体を集電体と接合して成る負極を備える非水電解液二次電池において、前記炭素体が非イオン界面活性剤を含有していることを特徴とする非水電解液二次電池。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明が属する技術分野】本発明は、負極活物質イオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な炭素層を集電体の表面に形成して成る負極、又は、負極活物質イオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な炭素粉末を結着して成る炭素体と集電体とからなる負極を備える非水電解液二次電池に係わり、詳しくはその高率放電特性を改善することを目的とした、負極の改良に関する。

**【0002】**

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、非水電解液二次電池の負極材料として、リチウムイオン等の活物質イオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能なコークス、黒鉛等の炭素材料が、充放電時の可逆性に優れるなどの理由から、注目されている。

【0003】炭素材料を用いた負極は、炭素粉末、結着剤及び増粘剤を含有するスラリーを集電体に塗布し、乾燥して、炭素層を集電体の表面に形成することにより（例えば、円筒型電池の負極）、或いは炭素粉末と結着剤との混合物の加圧成形体を集電体と接合することにより（例えば、扁平型電池の負極）、作製されている。例えば、特開平5-74461号公報には、炭素粉末、スチレン/ブタジエンラテックス（結着剤）及びカルボキシメチルセルロース（増粘剤）を含有する塗工液（スラリー）をニッケル箔（集電体）に塗布し、乾燥することにより作製された負極が開示されている。

【0004】しかしながら、炭素材料を用いた負極には、非水電解液に対する濡れ性が良くないことに起因して、高率放電特性が良くないという課題がある。

【0005】本発明は、この課題を解決するためになさ

れたものであって、負極の非水電解液に対する濡れ性が良い、高率放電特性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

**【0006】**

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明に係る非水電解液二次電池は、負極活物質イオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な炭素層を集電体の表面に形成して成る負極を備える非水電解液二次電池において、前記炭素層が非イオン界面活性剤を含有していることを特徴とする。

【0007】また、請求項4記載の発明に係る非水電解液二次電池は、負極活物質イオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な炭素粉末を結着して成る炭素体を集電体と接合して成る負極を備える非水電解液二次電池において、前記炭素体が非イオン界面活性剤を含有していることを特徴とする。なお、この明細書において、請求項1記載の発明に係る非水電解液二次電池と請求項4記載の発明に係る非水電解液二次電池とを、本発明電池と総称することがある。

【0008】炭素層又は炭素体に含有せしめる界面活性剤は非イオン界面活性剤に限定されるのは、イオン性の界面活性剤を用いると、放電容量が減少するからである。これは、次の理由によるものと推察される。すなわち、炭素材料を負極に使用した非水電解液二次電池においては、電池を作製した時点では放電状態であるため、放電させるためには充電する必要がある。しかるところ、炭素負極では、この充電時に不可逆反応が起こる。イオン性の界面活性剤を用いた場合は、この不可逆反応が促進されるため、放電容量が減少すると考えられる。

【0009】非イオン界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールが挙げられる。これらの非イオン界面活性剤は一種単独で用いてもよく、必要に応じて二種以上を併用してもよい。

【0010】炭素層又は炭素体の非イオン界面活性剤含有量は0.5～5重量%が好ましい。同含有量が0.5重量%未満の場合は濡れ性改善効果が充分でないため、また同含有量が5重量%を超えた場合は炭素層と集電体との密着性又は炭素粉末同士の結着性が低下するため、高率放電特性が低下する。

【0011】非イオン界面活性剤を含有する本発明電池の負極は、電解液に対する濡れ性が良好なため、電極反応の実効表面積が大きい。このため、本発明電池は、高負荷放電の放電容量が大きい。すなわち、高率放電特性に優れる。本発明は、例えば、リチウム二次電池に適用して好適である。

**【0012】**

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明

するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能なものである。

【0013】(実験1) この実験では、非イオン界面活性剤としてポリオキシエチレンメチルエーテルを用いた場合の非イオン界面活性剤の量と高率放電特性の関係を調べた。

【0014】〔正極の作製〕平均粒径 $5\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ 粉末と人造黒鉛粉末との重量比9:1の混合物95重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部の5重量%N-メチル-2-ピロリドン溶液とを混練してスラリーを調製し、このスラリーをアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布して、箔の各面に $50\mu\text{m}$ 厚の活物質層を形成した後、 $150^\circ\text{C}$ で2時間真空乾燥して、正極を作製した。

【0015】〔負極の作製〕平均粒径 $20\mu\text{m}$ の天然黒鉛粉末(98-X重量部;但し、 $X=0, 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4$ 又は5)及びスチレン-ブタジエンゴムラテックス(固形分:1重量部)の水分散液に、ポリオキシエチレンメチルエーテル(X重量部)及びカルボキシメチルセルロース水溶液(固形分:1重量部)とを添加混合して、スラリーを調製した。このスラリーを銅箔の両面にドクターブレード法により塗布して、箔の各面に $50\mu\text{m}$ 厚の炭素層を形成した後、 $150^\circ\text{C}$ で2時間真空乾燥して、負極を作製した。

【0016】〔非水電解液の調製〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比2:3の混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットル溶かして非水電解液を調製した。

【0017】〔電池の作製〕上記の正極、負極及び非水電解液を用いてAAサイズのリチウム二次電池A0( $X=0$ )、A1( $X=0.25$ )、A2( $X=0.5$ )、A3( $X=1$ )、A4( $X=2$ )、A5( $X=3$ )、A6( $X=4$ )、A7( $X=5$ )を作製した。なお、セパレータにはポリプロピレン製の微多孔膜を用いた。

【0018】〈充放電試験〉各電池を、 $25^\circ\text{C}$ にて、1Cで4.1Vまで充電した後、1C及び2Cで2.75Vまで放電して、1Cでの放電容量に対する2Cでの放電容量の比率(%)を求めた。結果を図1に示す。

【0019】図1より、本発明電池A1~A7は、比較電池A0に比べて、1Cでの放電容量に対する2Cでの放電容量の比率が高く、高率放電特性に優れていることが分かる。また、本発明電池A1~A7のなかでも、本発明電池A2~A7が高率放電特性に特に優れていることから、炭素層のポリオキシエチレンメチルエーテル含有率は0.5~5重量%が好ましいことが分かる。

【0020】(実験2) この実験では、非イオン界面活性剤としてポリオキシメチルフェニルエーテルを用いた場合の非イオン界面活性剤の量と高率放電特性の関係を調べた。ポリオキシエチレンメチルエーテルに代えてポ

リオキシメチルフェニルエーテルを用いたこと以外は実験1での〔電池の作製〕と同様にして、リチウム二次電池B1( $X=0.25$ )、B2( $X=0.5$ )、B3( $X=1$ )、B4( $X=2$ )、B5( $X=3$ )、B6( $X=4$ )、B7( $X=5$ )を作製し、各電池について先と同じ条件の充放電試験を行い、1Cでの放電容量に対する2Cでの放電容量の比率を求めた。結果を図2に示す。図2には、実験1で作製したリチウム二次電池A0の結果も図1より転記して示してある。

【0021】図2より、本発明電池B1~B7は、比較電池A0に比べて、1Cでの放電容量に対する2Cでの放電容量の比率が高く、高率放電特性に優れていることが分かる。また、本発明電池B1~B7のなかでも、本発明電池B2~B7が高率放電特性に特に優れていることから、炭素層のポリオキシメチルフェニルエーテル含有率は0.5~5重量%が好ましいことが分かる。

【0022】(実験3) この実験では、非イオン界面活性剤としてポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテルを用いた場合の非イオン界面活性剤の量と高率放電特性の関係を調べた。ポリオキシエチレンメチルエーテルに代えてポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテルを用いたこと以外は実験1での〔電池の作製〕と同様にして、リチウム二次電池C1( $X=0.25$ )、C2( $X=0.5$ )、C3( $X=1$ )、C4( $X=2$ )、C5( $X=3$ )、C6( $X=4$ )、C7( $X=5$ )を作製し、各電池について先と同じ条件の充放電試験を行い、1Cでの放電容量に対する2Cでの放電容量の比率を求めた。結果を図3に示す。図3には、実験1で作製したリチウム二次電池A0の結果も図1より転記して示してある。

【0023】図3より、本発明電池C1~C7は、比較電池A0に比べて、1Cでの放電容量に対する2Cでの放電容量の比率が高く、高率放電特性に優れていることが分かる。また、本発明電池C1~C7のなかでも、本発明電池C2~C7が高率放電特性に特に優れていることから、炭素層のポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル含有率は0.5~5重量%が好ましいことが分かる。

【0024】(実験4) この実験では、非イオン界面活性剤としてポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールを用いた場合の非イオン界面活性剤の量と高率放電特性の関係を調べた。すなわち、ポリオキシエチレンメチルエーテルに代えてポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールを用いたこと以外は実験1での〔電池の作製〕と同様にして、リチウム二次電池D1( $X=0.25$ )、D2( $X=0.5$ )、D3( $X=1$ )、D4( $X=2$ )、D5( $X=3$ )、D6( $X=4$ )、D7( $X=5$ )を作製し、各電池について先と同じ条件の充放電試験を行い、1Cでの放電容量に対する2Cでの放電容量の比率を求めた。結果を図4に示す。

図4には、実験1で作製したリチウム二次電池A0の結果も図1より転記して示してある。

【0025】図4より、本発明電池D1～D7は、比較電池A0に比べて、1Cでの放電容量に対する2Cでの放電容量の比率が高く、高率放電特性に優れていることが分かる。また、本発明電池D1～D7のなかでも、本発明電池D2～D7が高率放電特性に特に優れていることから、炭素層のポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール含有率は0.5～5重量%が好ましいことが分かる。

【0026】(実験5)この実験では、負極の炭素層に含有せしめる界面活性剤の種類と負極の放電容量の関係について検討した。

【0027】〔試験電極の作製〕平均粒径20 $\mu$ mの天然黒鉛粉末96重量部及びブスチレン-ブタジエンゴムラテックス(固形分:1重量部)の水分散液に、ポリオキシエチレンメチルエーテル(非イオン界面活性剤)、メチルベンゼンスルホン酸ナトリウム(陰イオン界面活性剤)、メチルアンモニウムクロリド(陽イオン界面活性剤)又はN-メチルアミノ酸(両性界面活性剤)(2重量部)と、カルボキシメチルセルロース水溶液(固形分:1重量部)とを添加混合して、スラリーを調製した。これらのスラリーを銅箔の両面にドクターブレード法により塗布して、箔の各面に50 $\mu$ m厚の炭素層を形成した後、150 $^{\circ}$ Cで2時間真空乾燥して、試験電極E1(界面活性剤:ポリオキシエチレンメチルエーテル)、E2(界面活性剤:メチルベンゼンスルホン酸ナトリウム)、E3(界面活性剤:メチルアンモニウムクロリド)、E4(界面活性剤:N-メチルアミノ酸)を作製した。

【0028】〔試験セルの作製〕上記の各試験電極(作用極)と金属リチウム箔(対極)とを、ポリエチレン製の微多孔膜(セパレータ)を介して、渦巻き状に巻いて電極体を作製した。この電極体を金属リチウム板(参照極)とともに非水電解液を入れたセルに収納して、試験セルを作製した。非水電解液としては、実験1～4で用いたものと同じものを用いた。

【0029】〔充放電試験〕各試験セルを、25 $^{\circ}$ Cにて、電流密度0.1mA/cm<sup>2</sup>で0V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)まで充電した後、電流密度0.1mA/cm<sup>2</sup>で1V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)まで放電して、放電容量を求めた。結果を表1に示す。

【0030】(参考実験)この参考実験では、正極に界面活性剤を添加した場合の界面活性剤の種類と正極の放電容量の関係について検討した。

【0031】〔試験電極の作製〕平均粒径5 $\mu$ mのLiCoO<sub>2</sub>と人造黒鉛との重量比9:1の混合物93重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部の5重量%N-メチル-2-ピロリドン溶液とを混練し、さらにポリオキシエチレンメチルエーテル、メチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、メチルアンモニウムクロリド又はN-メチルアミノ酸を2重量部添加して混練し、スラリーを調製した。これらのスラリーをアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布して、箔の各面に50 $\mu$ m厚の活物質層を形成した後、150 $^{\circ}$ Cで2時間真空乾燥して、試験電極F1(界面活性剤:ポリオキシエチレンメチルエーテル)、F2(界面活性剤:メチルベンゼンスルホン酸ナトリウム)、F3(界面活性剤:メチルアンモニウムクロリド)、F4(界面活性剤:N-メチルアミノ酸)を作製した。

【0032】〔試験セルの作製〕上記の各試験電極(作用極)と金属リチウム箔(対極)とを、ポリエチレン製の微多孔膜(セパレータ)を介して、渦巻き状に巻いて電極体を作製した。この電極体を金属リチウム板(参照極)とともに非水電解液を入れたセルに収納して、試験セルを作製した。非水電解液としては、実験1～4で用いたものと同じものを用いた。

【0033】〔充放電試験〕各試験セルを、25 $^{\circ}$ Cにて、電流密度0.1mA/cm<sup>2</sup>で2.75V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)まで放電して、放電容量を求めた。結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

試験電極	界面活性剤	正極放電容量 (mAh/g)	負極放電容量 (mAh/g)
E 1	ポリオキシエチレンメチルエーテル	.....	370
E 2	メチルベンゼンスルホン酸ナトリウム	.....	250
E 3	メチルアンモニウムクロリド	.....	230
E 4	N-メチルアミノ酸	.....	200
F 1	ポリオキシエチレンメチルエーテル	130	.....
F 2	メチルベンゼンスルホン酸ナトリウム	128	.....
F 3	メチルアンモニウムクロリド	129	.....
F 4	N-メチルアミノ酸	128	.....

【0035】表1に示すように、試験電極E1は、試験電極E2、E3、E4に比べて、放電容量が格段大きい。この事実から、負極の濡れ性向上のために炭素層に含有せしめる界面活性剤としては、非イオン界面活性剤が好ましいことが分かる。なお、表1に示すように、試験電極F1～F4では放電容量に有意差は認められない。この事実から、正極の濡れ性向上のために活物質層に含有せしめる界面活性剤は、負極の場合と異なり、特に制限されることが分かる。

【0036】上記の実施例では本発明をリチウム二次電池に適用する場合を例に挙げて説明したが、本発明は非水電解液二次電池に広く適用可能である。また、上記の実施例では円筒型の電池を例に挙げて説明したが、本発明は扁平型、各型等の種々の形状の電池に適用可能である。

【0037】

【発明の効果】本発明電池は、電解液に対する負極の濡れ性が良いので、高率放電特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

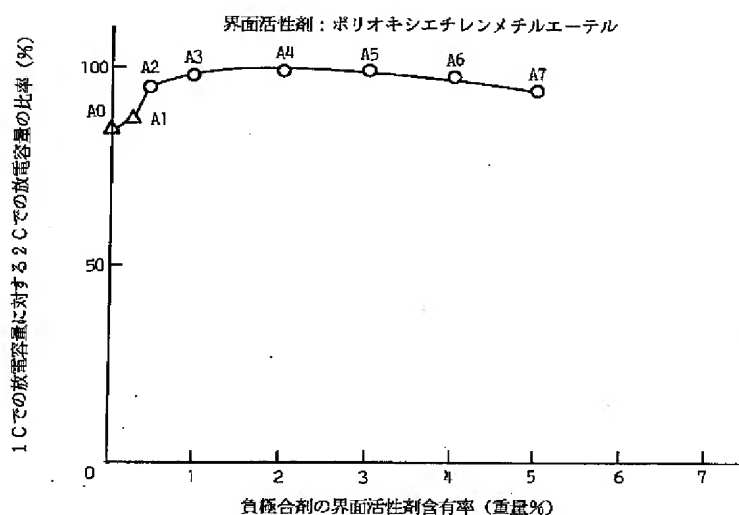
【図1】炭素層のポリオキシエチレンメチルエーテル含有率と高率放電特性の関係を示すグラフである。

【図2】炭素層のポリオキシメチルフェニルエーテル含有率と高率放電特性の関係を示すグラフである。

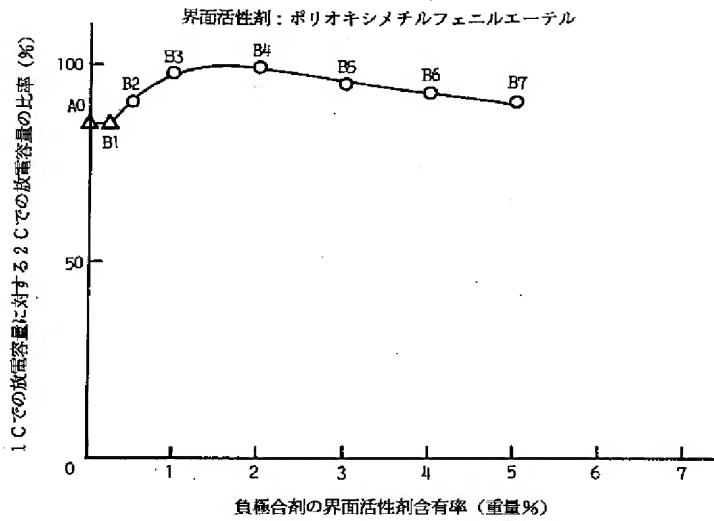
【図3】炭素層のポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル含有率と高率放電特性の関係を示すグラフである。

【図4】炭素層のポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール含有率と高率放電特性の関係を示すグラフである。

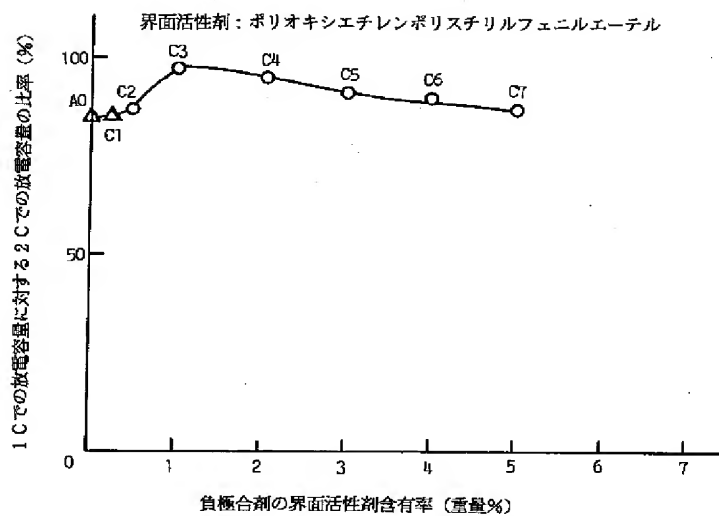
【図1】



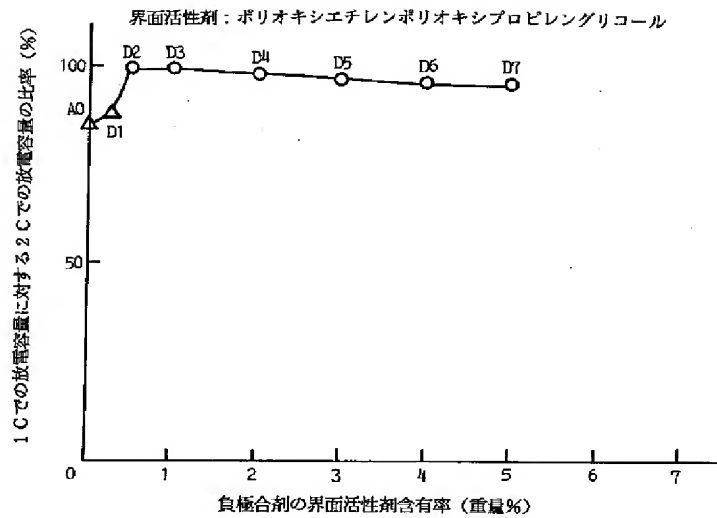
【図2】



【図3】



【図4】




---

フロントページの続き

(72)発明者 能間 俊之  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内